

Els materials amb memòria de forma són capaços de recordar la seva forma original i a més generar desplaçaments, esforços i emmagatzemar una gran quantitat d'energia de deformació útil per a moltes aplicacions tecnològiques. Dins d'aquesta família de materials destaquen els aliatges magnètics amb memòria de forma, ja que posseeixen les habilitat dels altres materials amb memòria de forma i a més són ferromagnètics.

Aquests materials són atractius des d'un punt de vista pràctic, per dos motius. D'una banda, alguns d'aquests aliatges experimenten la transició estructural, anomenada transformació martensítica, que els confereix l'anomenat efecte de memòria de forma i que possibilita la seva aplicació en el disseny d'actuadors i de sensors. D'altra banda, donat el caràcter magnètic d'aquests aliatges existeix també la possibilitat d'assolir el control de les propietats de memòria de forma per mitjà de l'aplicació de camps magnètics, la qual cosa obre les portes a una nova generació de materials actuadors. A més, s'ha de destacar que els materials ferromagnètics com el ferro o el níquel generen deformacions per camp magnètic de l'orde de 0,0001% i alguns aliatges ferromagnètics arriben a 0,1%. Comparativament, la memòria de forma magnètica pot induir deformacions de fins al 10% del volum del material.

El creixent interès en aquesta família de materials i les aplicacions tecnològiques que es poden aconseguir ha incentivat la creació de grups de recerca que estudien i treballen intensament amb aquest tipus de materials. El Grup de Recerca de Materials i Termodinàmica del Departament de Física de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona porta terme una línia de recerca de nous materials i s'han establert vincles amb altres universitats per poder millorar i complementar les investigacions conjuntament. Els integrants d'aquesta línia de recerca focalitzen una part de la seva recerca en la producció i caracterització de materials magnètics amb memòria de forma. Principalment es cerquen aliatges tipus Heusler amb temperatures de transformació que no estiguin gaire allunyades de la temperatura ambient per evitar la necessitat d'utilitzar una font d'energia externa que desencadeni la transformació en aplicacions futures.

Aquest treball es centra en la producció i caracterització estructural, tèrmica, morfològica i química amb l'objectiu d'obtenir la màxima informació de les condicions en les que es produeix la transformació martensítica per a cada composició proposada.

L'objectiu d'aquest projecte és la producció d'aliatges tipus Heusler per estudiar les estructures corresponents i portar a terme un estudi experimental per poder analitzar la influència de la composició en la transformació martensítica del material, en concret s'avalua la influència de la concentració de Sn portar a terme un estudi experimental per poder analitzar la influència de la composició en la transformació martensítica del material, en concret s'avalua la influència de la concentració de Sn en presència del Co. Per assolir aquest objectiu es produeixen i es caracteritzen tres aliatges Heusler no estequiomètrics amb composició $Mn_{50}Ni_{45-x}Sn_xCo_5$ on x pren el valor de 5, 7,5 i 10. Els aliatges estudiats són:

- $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$
- $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$
- $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$

Per produir els aliatges s'utilitza l'Arc Melting del laboratori de recerca de material de la UdG on s'obtenen els volums massics de cada una de les composicions. En el procés de fusió dels aliatges s'han produït pèrdues de massa dels diferents precursors per processos de volatilització i cendres restants de la fusió però, s'han aconseguit uns aliatges generalment força homogenis i amb una composició atòmica final molt semblant a l'esperada, ja que en cap cas la desviació estàndard supera la unitat.

Posteriorment s'elaboren cintes mitjançant el Ment Spinner, un forn d'inducció amb solidificació ràpida per roda freda de la Facultat del Baix Llobregat de la UPC. En el procés de producció s'han aconseguit cintes de gruixos bastant estables i amb estructures de gra fi considerablement homogènies. Els gruixos de les cintes fabricades son entre 12 i 17 μ m i la mida dels grans son entre 0,6 a 1 μ m. En la majoria de micrografies analitzades s'observa la formació d'una estructura columnar

típica del procés, on el refredament del material a través del torn del Melt Spinner produeix una diferència de temperatures entre la superfície lliure i la superfície de contacte que fa créixer l'estructura en forma de grans longitudinals.

Un cop finalitzat el procés d'obtenció, s'analitzen les mostres químicament i morfològicament a través del microscopi electrònic de rastreig (SEM+EDX) del Servei Tècnic de Recerca de la UdG que es troba al Parc Científic i Tecnològic. Per mitjà de la Calorimetria Diferencial (DSC) s'avalua tèrmicament la mostra i així s'obtenen alguns paràmetres i magnituds tèrmiques del material. I es caracteritzen estructuralment les mostres per mitjà de Difracció de Raigs X (DRX) del Servei Tècnic de Recerca de la UdG que es troba al Parc Científic i Tecnològic.

Habitualment primer es pota a terme la difracció de raigs X i segons els resultats obtinguts s'utilitza el calorímetre d'alta o baixa temperatura per posteriorment realitzar l'anàlisi química i morfologia amb el microscopi electrònic però, per diferents problemes tècnic i planificació en aquest projecte s'ha seguit un ordre diferent i així es presenta en la memòria.

A partir dels resultats obtinguts amb el difractòmetre, es coneixen les estructures de les mostres a temperatura ambient. L'aliatge $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$ és austenític a temperatura ambient per comparativa amb la bibliografia es pot afirmar que aquest aliatge presenta una estructura interna $L2_1$. El fet de què aquesta composició sigui $L2_1$ ens indica que la transformació a martensita està per sota de la temperatura ambient. Els aliatges $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$ i $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$ tenen una estructura cristal·lina monoclínic martensítica modulada 14M martensites a temperatura ambient amb un paràmetre de cel·la que augmenta a mesura que disminueix la composició en estany. Hi ha una coincidència en la posició dels pics més representatius d'aquesta estructura amb els difractogrames 14M de la bibliografia consultada. En les dues estructures martensítiques hi ha una relació entre el paràmetre "c" i el paràmetre "a" de valor 7 a temperatura ambient, és a dir $c/a=7$. Aquest fet corrobora la modulació 14M. Si es comparen els paràmetres de cel·la de les estructures per a cada composició, en les dues martensites, el paràmetre "b" i "c"

disminueixen a mesura que augmenta el percentatge de Sn, mentre que el paràmetre “a” és coincident en el nostre anàlisi.

A partir del anàlisi calorimètric DSC, es pot confirmar que la temperatura de la transformació disminueix a mesura que augment el contingut amb estany, així com l'entalpia del procés. Les temperatures de transformació martensítica s'han trobat a 376,65K (103,5°C) per la composició $Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$ i 606,65K (333,5°C) per la composició $Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$. Per la composició $Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$ no s'ha aconseguit observar cap transformació amb el calorímetre a alta temperatura. La temperatura a la que s'espera una transformació és al voltant de -225°C i la universitat no disposa d'un calorímetre que arribi aquest rang de temperatures. De totes formes és un composició que no és viable a nivell industrial perquè la majoria d'aplicacions precisen de temperatures de transformació properes a la temperatura ambient.

A partir de les anàlisi EDX s'ha pogut conèixer les composicions reals dels aliatges produïts. A la *Taula 14* es fa un recull de les composicions reals i teòriques obtingudes.

Composició teòrica	Composició real
$Mn_{50}Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co_5$	$Mn_{49,22}Ni_{38,45}Sn_{7,06}Co_{5,27}$
$Mn_{50}Ni_{40}Sn_5Co_5$	$Mn_{49,36}Ni_{40,78}Sn_{4,62}Co_{5,24}$
$Mn_{50}Ni_{35}Sn_{10}Co_5$	$Mn_{49,06}Ni_{36,18}Sn_{9,34}Co_{5,42}$

Taula 14. En la taula es recull la composició química teòrica i real dels aliatges.

Comparant les composicions reals i teòriques per a cada aliatge es demostra que la composició en Sn és, en general, inferior a l'obtinguda inicialment en el procés de preparació de mostres. És important recordar que les magnituds associades a la transformació, així com la pròpia transformació martensítica depenen de la relació

e/a, és a dir, de la composició química de l'aliatge. A la *Taula 65* es fa un resum dels valors e/a teòrics i reals obtinguts.

	Relació e/a teòrica	Relació e/a real
Aliatge 1: Mn₅₀Ni₄₀Sn₅Co₅	8,15	8,19
Aliatge 2 : Mn₅₀Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co₅	8	8,05
Aliatge 3 : Mn₅₀Ni₃₅Sn₁₀Co₅	7,85	7,91

Taula 65. Paràmetres e/a teòrics i reals.

Fent una comparació de les relacions e/a teòriques i reals reflecteixen que hi ha una variació del valor d'aquest paràmetre generalment superior a l'esperat. La causa fonamental d'aquesta divergència de resultats és deguda a que la composició real dels aliatges és diferent a la teòrica com s'ha vist a la *Taula 14*. La relació que hi ha entre la temperatura d'inici de transformació “Ms” i la relació “e/a” és proporcional. Per tant un contingut inferior d'estany en la composició comporta un augment del paràmetre e/a i un conseqüent augment de la temperatura de transformació.

A partir de les anàlisi efectuat amb el SEM s'ha pogut visualitzar que les composicions **Mn₅₀Ni₄₀Sn₅Co₅** i **Mn₅₀Ni_{37,5}Sn_{7,5}Co₅** tenen una estructura martensítica a temperatura ambient i en canvi la composició **Mn₅₀Ni₃₅Sn₁₀Co₅**, correspon a l'estructura austenítica. Els gruixos de les cintes fabricades són entre 12 i 17µm i la mida dels grans són entre 0,6 a 1µm. Es pot afirmar que un augment del contingut d'Sn fa disminuir lleugerament el gruix de les cintes i la mida dels grans cristal·lins.

Eva Mayol Duran

3 de Setembre 2012